

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : B23K 35/363 // 103/10		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/48641 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 30. September 1999 (30.09.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE99/00851 (22) Internationales Anmeldedatum: 23. März 1999 (23.03.99)		(81) Bestimmungsstaaten: CA, CN, IN, JP, KR, MX, RU, US, ZA, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(30) Prioritätsdaten: 198 13 023.6 25. März 1998 (25.03.98) DE		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): SOLVAY FLUOR UND DERIVATE GMBH [DE/DE]; Hans-Böckler-Allee 20, D-30173 Hannover (DE).			
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SESEKE-KOYRO, Ulrich [DE/DE]; Uhlandstrasse 6, D-34246 Vellmar (DE). FREHSE, Joachim [DE/DE]; Breithauptstrasse 2, D-30625 Hannover (DE). BECKER, Andreas [DE/DE]; Martin-Ottens-Ring 7, D-29331 Lachendorf (DE).			
(74) Anwalt: LAUER, Dieter, Solvay Pharmaceuticals GmbH, Hans-Böckler-Allee 20, D-30173 Hannover (DE).			
(54) Title: NEW FLUXING AGENTS			
(54) Bezeichnung: NEUE FLUSSMITTEL			
(57) Abstract			
According to the invention components made of aluminium and aluminium alloys can be welded at temperatures of up to 600 °C using a fluxing agent on the basis of alkali fluorozincate or alkali fluoride/zinc fluoride mixtures. Other fluxing agents, for example on the basis of potassium fluoroaluminate can be used in addition. Alkali fluorozincate fluxing agents, especially potassium and cesium fluorozincate fluxing agents, act not only as a fluxing agent but also improve the surface quality since zinc and alkali fluoroaluminates are deposited on the surface of the components. The invention also relates to new fluxing agents on the basis of alkali metal fluorozincates.			
(57) Zusammenfassung			
Bauteile aus Aluminium und Aluminiumlegierungen können unter Verwendung eines Flußmittels auf Basis von Alkalifluorzinkat oder Alkalifluorid/Zinkfluorid-Gemischen bei Temperaturen von bis zu 600 °C verlötet werden. Andere Fluxe, beispielsweise auf Basis von Kaliumfluoraluminat, können zusätzlich verwendet werden. Alkalifluorzinkat-Fluxe, insbesondere Kalium- und Cesiumfluorzinkat-Fluxe wirken nicht nur als Flux, sondern bilden auch eine Vergütung der Oberfläche, indem Zink und Alkalifluoraluminat auf der Oberfläche der Bauteile abgeschieden werden. Es werden auch neue Flußmittel auf Basis von Alkalimetallfluorzinkaten beschrieben.			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NB	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Neue Flußmittel

Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf neue Flußmittel zum Löten von Aluminium und Aluminiumlegierungen, ein Lötverfahren und gelötete Bauteile.

Baugruppen (beispielsweise Kühler für Automotoren oder Wärmetauscher) von Teilen aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen können durch Verlöten (Hartlöten) dieser Teile hergestellt werden. Mit Vorteil verwendet man ein Flußmittel auf Basis von Fluoraluminat, welches die Oberfläche der miteinander zu verlötzenden Bauteile von oxidischen Anhaftungen befreit. Flußmittel auf Basis von Kaliumfluoraluminat eignen sich besonders gut für Aluminium oder magnesiumarme Aluminiumlegierungen. Ein solches Verfahren wird im britischen Patent 1 438 955 offenbart. Die Herstellung von entsprechenden Flußmitteln wird beispielsweise von Willenberg, US-A 4,428,920 und Meshri, US-A 5,318,764 sowie von Kawase, US-A 4,579,605 beschrieben.

Flußmittel, die Fluoraluminate des Cesiums enthalten, sind beispielsweise bei Suzuki, US-A 4,670,067 und Shimizu, US-A 5,171,377 beschrieben. Derartige Flußmittel, die zusätzlich auch Kaliumfluoraluminat-Flußmittel enthalten können, sind besonders gut geeignet zum Verlöten von Aluminiumlegierungen mit höherem Magnesiumgehalt.

Beim Verlöten geht man so vor, daß man auf die zu verbindenden Bauteile das Flußmittel (beispielsweise in Form einer Aufschlämmung) sowie ein Lotmetall aufbringt. Die Bauteile werden in der gewünschten Position zusammengefügt und

erhitzt. Zunächst schmilzt das Flußmittel und reinigt die Oberfläche, dann schmilzt das Lot. Anschließend läßt man die Teile abkühlen.

Die US-A 5,190,596 lehrt, daß man dem Flußmittel anstelle eines Lotmetalls ein Metall zusetzen kann, welches beim Löten mit dem Aluminium ein Eutektikum bildet. Geeignete Metalle sind Kupfer, Zink und Germanium, insbesondere Silicium.

Der Zusatz von bestimmten Metallfluorsilikaten in bestimmten Mengen kann das Lotmetall überflüssig machen (siehe EP-A 810 057 und die deutsche Patentanmeldung 196 36 897.9). In der letzteren Patentanmeldung wird offenbart, daß ein Gemisch von Kaliumfluoraluminat-Flußmittel und Kaliumfluorsilikat, in welchem das Kaliumfluorsilikat in einer Menge von 6 bis 50 Gew.-% enthalten ist, ein Lotmetall entbehrlich macht.

In der eingangs erwähnten britischen Patentschrift 1,438,955 wird erläutert, daß kleinere Mengen von Alkalimetallzinkfluoriden, bis hin zu 5 Mol-%, im Flußmittel toleriert werden können. Ihre Anwesenheit bringe jedoch keinerlei Vorteile in bezug auf die Senkung des Schmelzpunktes, alle hätten vielmehr den Effekt, den Schmelzpunkt anzuheben. Haramaki, US-A 4,645,119 offenbart Flußmittel auf Basis von Kaliumfluoraluminat, welche 3 bis 30 Gew.-% ZnF₃ gegebenenfalls in Form von KZnF₃ enthalten. Das Zinkfluorid zersetzt sich bei der Löttemperatur, und das metallische Zink bedeckt die gelöteten Teile oder die ganze Oberfläche der miteinander zu verlötzenden Bauteile und verleiht dem Aluminium einen verbesserten Korrosionsschutz.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein neues Anwendungsverfahren sowie neue, dafür verwendbare Flußmittel zur Verfügung zu stellen. Diese Aufgabe wird durch das erfindungsgemäße Verfahren, den neuen Flux und das neue Flußmittel gelöst.

Das erfindungsgemäße Verfahren zum Löten von Aluminium und Aluminiumlegierungen unter Verwendung eines Flußmittels

auf Basis von komplexen Fluoriden sieht vor, daß das Flusmittel Alkalifluorzinkat oder Gemische von Alkalifluorid und Zinkfluorid als Flux enthält und man bei einer Temperatur im Bereich von 420 bis 600 °C, vorzugsweise unterhalb von 590 °C, lötet.

Daß Alkalifluorzinkat bzw. Gemische von Alkalifluorid und Zinkfluorid bei diesen Temperaturen eine Flusmittelwirkung aufweisen, ist eine unerwartete Erkenntnis. Überraschenderweise wirken Alkalifluorzinkate jedoch als Flusmittel, auch wenn man das Verlöten bei Temperaturen durchführt, die weit unterhalb des Schmelzpunktes des verwendeten Alkalifluorzinkats liegen. Die Schmelzpunkte von $KZnF_3$ und K_2ZnF_4 liegen z. B. bei 870 °C und 737 °C, es dürfte also bei Temperaturen unterhalb von 600 °C gar nicht zu einem Lötvorgang kommen. Es bietet sich folgende Erklärung an: in Anwesenheit lotbildender Komponenten wie z. B. Silicium bildet sich ein Al-Si-Eutektikum. Dies generiert aufgrund elektrochemischer Vorgänge ein Alkalifluoraluminat-Flusmittel in situ; beispielsweise wird angenommen, daß $KZnF_3+Al$ (aus der Al-Si-Legierung) sich unter Bildung von $KAlF_4$ oder KF und AlF_3 und Zn-Metall umsetzt. Dies ist allerdings nur ein Erklärungsversuch, der die Phänomene wie den Lötvorgang und die Bildung von Zn erklären könnte.

Gemische von Alkalifluorid (bzw. Alkalifluoriden) und Zinkfluorid ergeben brauchbare Lötungen. Das Molverhältnis von Alkalifluorid zu Zinkfluorid kann im Bereich etwa 1:1 liegen, z. B. von 1:1,05 bis 1,05:1. Es kann aber auch eine der beiden Komponenten im größeren Überschuss vorliegen, besonders das Zinkfluorid. Bevorzugt setzt man allerdings Alkalifluorzinkate ein, denn sie ergeben bessere Lötungen.

Der Begriff "Alkalifluorzinkat" im Rahmen der vorliegenden Erfindung umfaßt Verbindungen der allgemeinen Formel $(MF)_x \cdot (ZnF_2)_y$, wobei M = Li, Na, K, Rb, Cs und $0 > x \geq 4$ sowie $0 > y \geq 4$. "Alkalifluorid" umfaßt die Fluoride von Lithium, Sodium, Kalium, Rubidium und Cesium.

Bevorzugt sind x und y ganze Zahlen, nämlich unabhängig voneinander 1, 2, 3 oder 4; x und y können aber auch in einem substöchiometrischen Verhältnis zueinander stehen. Entweder x, y oder beide sind dann zwar größer als 0, stellen aber keine ganze Zahl dar. In diesem Fall ist es bevorzugt, wenn y größer ist als x.

Der Begriff "Flußmittel" umfaßt im Rahmen der vorliegenden Erfindung jene Verbindungen, welche die beim Löten erwünschte oberflächenreinigende Wirkung (insbesondere Entfernung oxidischer Schichten) aufweisen. Das Flüßmittel kann aus Alkalifluorzinkat bestehen; andere Flüßmittel sind dann nicht enthalten. Das Flüßmittel kann auch andere Flüßmittel neben Alkalifluorzinkat aufweisen. Beispielsweise kann das Flüßmittel eine Mischung von Alkalifluorzinkat mit Alkalifluoraluminat, beispielsweise Kaliumfluoraluminat und/oder Cesiumfluoraluminat, darstellen. Das Alkalifluorzinkat kann als reine Verbindung oder als Gemisch von Alkalifluorzinkaten vorliegen. Beispielsweise kann man reines Kaliumfluorzinkat oder reines Cesiumfluorzinkat einsetzen. Dabei kann es sich um Verbindungen handeln, die in einer oder mehreren Phasen vorliegen. Beispielsweise kann man reines $KZnF_3$, oder aber Gemische von $KZnF_3$ und K_2ZnF_4 einsetzen. Man kann aber auch entsprechende Gemische mit verschiedenen Alkalimetallkationen verwenden.

Bevorzugte Fluorzinkate sind Kaliumfluorzinkat und Cesiumfluorzinkat. Diese können natürlich auch als Gemisch enthalten sein.

Sofern Cesiumfluorzinkat als einziges Fluorzinkat im Flüßmittel enthalten ist, liegt es in einer Menge von 5 oder mehr Gew.-% vor. Vorzugsweise ist das Alkalifluorzinkat in einer Menge von mehr als 30 Gew.-% insbesondere in einer Menge von 50 oder mehr Gew.-% im Flüßmittel enthalten. Die Prozentangaben beziehen sich auf das als 100 Gew.-% gesetzte Flüßmittel. Sofern es sich nicht um reine Alkalifluorzinkat-Flüßmittel handelt, stellen andere Flüßmittel den Rest auf

100 Gew.-% des Gemisches dar, insbesondere Flußmittel auf Basis von Kalium- und/oder Cesiumfluoraluminat.

Das Flußmittel kann vielfach als solches, ohne Zusatz von Hilfsstoffen, eingesetzt werden. Beispielsweise können lotplattierte Aluminiumbleche mit reinem Flußmittel verlötet werden. Neben dem Flußmittel können anwendungsfertige Zusammensetzungen gewünschtenfalls Hilfsstoffe umfassen. Das Flußmittel kann auch Hilfsstoffe enthalten wie Bindemittel, Dispergiermittel, Lotmetall, Lotmetall-Vorstufen, lotbildende Materialien wie Metallfluorsilikate, insbesondere Alkali-fluorsilikate, oder Stabilisatoren. Im erfindungsgemäßen Verfahren sind Flußmittel aus reinem Alkalimetallfluorzinkat sowie Flußmittel, die zusätzlich Kaliumfluoraluminat und/oder Hilfsstoffe enthalten, sehr gut anwendbar.

Sofern Bindemittel im Flußmittel enthalten ist, ist es zweckmäßig in einer Menge von 10 bis 90 Gew.-% enthalten. Sofern Lotmetall im Flußmittel enthalten ist, ist es zweckmäßig in einer Menge von 25 bis 75 Gew.-% enthalten. Das Flußmittel kann wie in den US-Patenten 5,100,048 und 5,190,596 beschrieben, lotbildende Metalle wie Silicium, Kupfer oder Germanium beigemischt enthalten. Diese sind dann in einer Menge von ca. 10 bis ca. 80 Gew.-% enthalten. Die vorstehend beschriebenen Mengenangaben können auch unter- oder überschritten werden. Die effektiv wirksame Mindest- oder Maximalmenge kann durch Handversuche (Lötversuche) ermittelt werden.

Als Lotmetall-Vorstufe kann auch Metallfluorsilikat, wie Alkalifluorsilikat, beispielsweise Kaliumhexafluorsilikat enthalten sein. Sofern es enthalten ist, liegt die Menge zweckmäßig im Bereich von 5 bis 95 Gew.-%.

Die vorstehenden Prozentangaben beziehen sich auf das als 100 Gew.-% gesetzte gesamte Flußmittel.

Wie in der DE-Anmeldung 196 36 897.9 gezeigt wird, kann lotfrei gelötet werden, wenn mindestens 6 Gew.-% K_2SiF_6 im Flußmittel enthalten sind. Das gleiche trifft laut

EP-A 810 057 für Flußmittel zu, die 7 bis 15 Gew.-% Metallfluorsilikate wie Cs_2SiF_6 , CsHSiF_6 , oder CsKSiF_6 enthalten. Bei K_2SiF_6 sind hierfür 25 bis 50, ja sogar bis 75 Gew.-% vorteilhaft. Aber auch wenn Metallfluorsilikate in geringen Mengen im Flußmittel enthalten sind, beispielsweise in einer Menge von 1 bis weniger als 6 Gew.-%, werden die Flußmitteleigenschaften hinsichtlich der Benetzungseigenschaften der zu lötenden Oberfläche, aber auch der Schmelzpunkt des Flußmittels positiv beeinflußt.

Bei einem geplanten Einsatz des Flußmittels in Form einer Aufschlämmung können auch noch Dispergiermittel enthalten sein, die die Suspension stabilisieren.

Das Flußmittel kann in bekannter Weise auf die zu verbindenden Bauteile aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen aufgebracht werden. Die Trockenapplikation auf Basis von elektrostatischer Sprühtechnologie ist aufgrund der guten Fluidisierungseigenschaften der Flußmittel möglich. Alternativ kann man das Flußmittel in Form von wäßrigen bzw. organischen Suspensionen oder als Paste auf die zu verbindenden Werkstoffe applizieren. Wäßrige oder organische Aufschlämmungen enthalten zweckmäßig 15 bis 75 Gew.-% des Flußmittels. Man kann auch Suspensionen des Flußmittels in organischen Flüssigkeiten, zweckmäßig die üblicherweise als organische Lösungsmittel verwendete Substanzen wie Alkohole, insbesondere Methanol, Ethanol, Propanol oder Isopropanol sowie Polyole einsetzen. Andere organische Flüssigkeiten ("carrier") sind Ether, z. B. Diethylenglycolmonobutylether, Ketone wie Aceton, Ester von Alkoholen, Diolen oder Polyolen. Binder für die Anwendung als Paste ist z. B. Ethylcellulose. Mittels Filmbildnern, gewöhnlich Polymere, die in organischen Lösungsmitteln, z. B. Aceton, löslich sind, können Flußmittel mit gegebenenfalls Lot oder Lot-Vorstufe auf das Werkstück aufgebracht werden und ergeben nach dem Verdampfen des Lösemittels einen fest haftenden Film. Geeignete Polymere sind z. B. (Meth-)Acrylate. Beim Löten verdampft der Filmbildner dann.

Bei der Anwendung kann das Lotmetall, sofern benötigt, im Flußmittel enthalten sein (als beigemischtes Pulver), es kann als Plattierung auf den zu verlötenden Bauteilen bereits aufgebracht sein oder zusätzlich zum Flußmittel aufgebracht werden.

Die Löttemperatur ist abhängig vom verwendeten Lot oder dem lotbildenden Metall oder Stoff. Unterhalb einer Lotmetall-Liquidustemperatur von 450 °C spricht man definitionsgemäß vom Weichlöten (= "soldering"), darüber hinaus vom Hartlöten (= "brazeing"). Es gibt niedrigschmelzende Lote, wie z. B. Zink-Aluminium-Lote, die bereits ab 390 °C oder reines Zink-Lot, das bereits ab 420 °C zum Verlöten verwendet werden kann. Andere Lote können bei höherer Temperatur verlötet werden. Al-Si-[Cu]-Lote kann man ab [530 °C] bzw. 575 °C verwenden.

Im allgemeinen reicht eine Löttemperatur bis 600 °C aus. Bevorzugt lötet man bei 390 °C bis 600 °C, insbesondere bei 420 bis 590 °C. Dabei herrscht Umgebungsdruck. Ein Löten, z. B. im Vakuum, unter Verdampfen des Flußmittels, wie in der JP-A 03/099 795 beschrieben, fällt nicht unter die vorliegende Erfindung. Man kann Flammen- oder Ofen-löten, insbesondere in inerter Atmosphäre (z. B. N₂-Atmosphäre).

Für das erfindungsgemäße Verfahren kann man bekannte Flußmittel einsetzen. Die japanische Anmeldung 71/293 699 offenbart beispielsweise Flußmittel bestehend aus Kaliumfluor-zinkat in einem bestimmten molaren Verhältnis. Die US-A 4,645,119 offenbart ein Flußmittel auf Basis von Kaliumfluor-aluminat, welches auch Kaliumfluor-zinkat enthält. Das Kaliumfluor-zinkat wurde als Zusatz zur Korrosionsverbesserung eingesetzt, nicht als Flußmittel. Die europäische Patentanmeldung EP-A-0 659 519 offenbart ein Flußmittel zum Aluminiumlöten, welches Kaliumfluorid, Zinkfluorid und Aluminiumfluorid innerhalb bestimmter Bereiche enthält. Möglicherweise sind hier Kaliumfluor-zinkate enthalten.

Im folgenden werden neue Flußmittel beschrieben, die im erfindungsgemäßen Verfahren brauchbar sind und ebenfalls Gegenstand der Erfindung sind.

Ein Gegenstand der Erfindung ist ein Flußmittel, brauchbar zum Löten von Aluminium und Aluminiumlegierungen, welches Alkalimetallfluorzinkat und Lotmetall oder insbesondere eine Lotmetall-Vorstufe enthält sowie gegebenenfalls Alkalimetallfluoraluminat und gegebenenfalls Hilfsmittel oder daraus besteht. Alkali bedeutet vorzugsweise Kalium, Cesium und Rubidium. Bevorzugtes Alkalimetallfluorzinkat sind Kaliumfluorzinkat und/oder Cesiumfluorzinkat; bevorzugte Lotmetall-Vorstufe ist Silicium, Kupfer, Zink oder Germanium oder ein Metallfluorsilikat, vorzugsweise ein Alkalimetallfluorsilikat, insbesondere Kaliumfluorsilikat und/oder Cesiumfluorsilikat. Gewünschtenfalls können übliche Hilfsstoffe wie Binder, Träger oder Stabilisator enthalten sein. Bereits ab 2 Gew.-% Alkalifluorzinkat sind schon positive Einflüsse auf das Lötverhalten feststellbar. Die Hilfsmittel, beispielsweise Binder, können in einer Menge von 10 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Flußmittels enthalten sein. Das Flußmittel enthält gemäß einer Ausführungsform vorzugsweise 5 bis 95 Gew.-% Alkalifluorzinkat (als einzigen flußmittelwirksamen Bestandteil) und 5 bis 95 Gew.-% Lot oder Lotmetall-Vorstufe, oder es besteht aus ihnen.

Sofern zusätzlich zum Alkalifluorzinkat und Lotmetall oder Lotmetall-Vorstufe noch Alkalifluoraluminat im Flußmittel enthalten ist, betragen die Mengen vorzugsweise 5 bis 90 Gew.-% Alkalifluorzinkat, 5 bis 90 Gew.-% Lot oder Lotmetall-Vorstufe und 5 bis 90 Gew.-% Alkalifluoraluminat. Das Flußmittel kann aus diesen Bestandteilen bestehen, oder es können Hilfsmittel in einer Menge von 10 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Flußmittels, enthalten sein. Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält das Flußmittel Alkalifluorzinkat, Alkalifluoraluminat sowie mindestens eine Lotmetall-Vorstufe. Bevorzugtes Alkalifluorzin-

kat ist Kaliumfluorzinkat und Cesiumfluorzinkat, bevorzugte Lotmetall ist Silicium, Germanium, Zink oder Kupfer oder Alkalimetallfluorsilicat, vorzugsweise Kaliumfluorsilikat oder Cesiumfluorsilikat. Das Flußmittel kann aus den vorgenannten Bestandteilen bestehen. Das Alkalimetallfluorzinkat ist bevorzugt in einer Menge von 2 bis 20 Gew.-%, das Alkalimetallfluoraluminat in einer Menge von 20 bis 80 Gew.-% und die Lotmetall-Vorstufe in einer Menge von 10 bis 50 Gew.-% im Flußmittel enthalten. Gewünschtenfalls können übliche Hilfsstoffe wie Binder, Träger oder Stabilisator (für die Suspension) enthalten sein, vorzugsweise dann in einer Menge von 30 bis 70 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Flußmittels.

Noch ein Gegenstand der Erfindung ist ein Flußmittel, welches brauchbar zum Löten von Aluminium und Aluminiumlegierungen ist und mehr als 5 Gew.-%, vorzugsweise mehr als 5 Mol-%, aber weniger als 100 Gew.-% Cesiumfluorzinkat sowie Kaliumfluoraluminat oder Cesiumfluoraluminat als Rest auf 100 Gew.-% enthält. Dieses Flußmittel enthält vorzugsweise mehr als 30 Gew.-%, insbesondere 50 oder mehr Gew.-% an Cesiumfluorzinkat. Vorteil dieses Flußmittels, welches gewünschtenfalls die üblichen Hilfsstoffe wie Binder, Träger oder Stabilisator enthalten kann, ist, daß man auch magnesiumhaltige Aluminiumlegierungen sehr gut löten kann. Dies wird auf das Cesium-Kation zurückgeführt. Alternativ sind deshalb auch Gemische von Kaliumfluorzinkat und Cesiumfluoraluminat oder Cesiumfluorzinkat sehr gut brauchbar.

Unter Verwendung des erfindungsgemäßen Flußmittels bzw. des erfindungsgemäßen Flußmittels hergestellte Baugruppen aus verlöteten Teilen aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen sind ebenfalls Gegenstand der Erfindung.

Die Herstellung der benötigten Alkalifluorzinkate kann auf verschiedene Weise erfolgen. Beispielsweise kann man Alkalifluorid, z. B. Cesiumfluorid oder Kaliumfluorid, mit Zinkfluorid im gewünschten Verhältnis aufschmelzen. Alternativ kann man in wässriger Lösung arbeiten. So kann man aus

wäßriger Lösung Alkalifluoride und Zinkfluorid unter Bildung von Alkalizinkfluorid zur Reaktion bringen und das ausgefallene Alkalizinkfluorid gewünschtenfalls isolieren. Hierzu wird eine Zinkfluorid-Lösung, die gewünschtenfalls frisch aus Zinkoxid und wäßriger HF hergestellt worden ist, mit einer Kaliumfluorid-Lösung, die gewünschtenfalls frisch aus Kaliumhydroxid und wäßriger HF erhalten worden ist, umgesetzt werden. Die Aufarbeitung erfolgt derart, daß man den ausgefallenen Feststoff von der wäßrigen überstehenden Lösung abtrennt und dann trocknet. Eine andere Vorgehensweise sieht vor, eine Lösung von Alkalibifluoriden (d. h. Addukte von HF und Alkalifluorid) mit Zinkoxid umzusetzen. So kann man das Alkalifluorid und/oder das Zinkfluorid durch Umsalzen anderer Alkali- bzw. Zinksalze mittels HF oder Alkali- oder Ammoniumbifluorid in der Lösung erzeugen.

Informationen über Phasendiagramme, basierend auf Thermo- und Röntgenanalysen, werden von O. Schmidt-Dumont und Horst Bornefeld in Z. anorg. allgem. Chem. 287 (1956), Seiten 120 bis 137 beschrieben. Informationen über $Cs_4Zn_3F_{10}$ werden von D. Babel in Z. Naturforsch. 20a (1965), Seiten 165 und 166 beschrieben. Eine neue Methode zur Herstellung von Fluorometallaten wird von M. K. Chaudhuri, S. K. Ghosh und Z. Hiese in J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1984), Seiten 1763 bis 1964 beschrieben.

Anders als im Stand der Technik angenommen, eignen sich Alkalifluorzinkate als Flußmittel beim Aluminiumlöten bzw. Löten von Aluminiumlegierungen wie Mg-Al-Legierungen bei Temperaturen von 600 °C und weniger. Das Arbeiten im Vakuum mit Flußmittel-Dampf ist nicht nötig. Der Rückstand ist nicht korrosiv und kann überlackiert werden. Die Palette der bekannten Flußmittel wird in unvorhersehbarer Weise bereichert.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung weiter erläutern ohne sie in ihrem Umfang einzuschränken.

Beispiele

Beispiel 1:

Herstellung von Kaliumfluorozinkat (JF 009400)

Zinkoxid wird mit wäßriger HF zu einer Zinkfluorid-Lösung umgesetzt (Lösung 1). Lösung 1 wird unter Rühren zu einer zuvor hergestellten wäßrigen KF-HF-Lösung (Lösung 2 aus 23,3 g KF und 16 g HF) gegeben. Es wird eine Stunde nachgerührt und vom ausgefallenen Feststoff abfiltriert. Der Feststoff wird bei 110 °C im Umluftschrank getrocknet.

Ausbeute: 95,4 % (d.Th.)

Analyse: XRD bestätigt reines KZnF_3 ; Identifizierung mit Referenzspektrum (s. Figur 1/7).

DTA bis 650 °C keine erkennbare Phasenumwandlung

Beispiel 2:

Herstellung von Cesiumfluorozinkat (JF 009403)

30 g CsOH wird mit wäßriger HF zu $\text{CsF}\cdot\text{HF}$ in Lösung umgesetzt. Zu dieser Lösung wird unter Rühren 16,3 g Zinkoxid portionsweise zugegeben. Die Aufarbeitung erfolgt wie in Beispiel 1.

Ausbeute: 52,8 % (d.Th.)

Analyse: 33,9 % Cs, 37,9 % Zn
XRD lt. Anlage, kein Referenzspektrum vorhanden
(s. Figur 2/7).

DTA: mehrere Onsets, insbesondere bei 368,5 °C,
558,8 °C und 664,6 °C.

Beispiel 3:

Herstellung von Cesiumfluorozinkat (JF 009404)

60 g CsOH wird mit wäßriger HF zu $\text{CsF}\cdot\text{HF}$ in Lösung umgesetzt. Zu dieser Lösung wird unter Rühren 16 g Zinkoxid portionsweise zugegeben. Die Aufarbeitung erfolgt wie in Beispiel 1.

Ausbeute: 52,8 % (d.Th.)

Analyse: 49,0 % Cs, 27,2 % Zn

XRD lt. Anlage, kein Referenzspektrum vorhanden
(s. Figur 3/7).

DTA: kleiner Onset 499 °C, Hauptpeak bei 583 °C Onset.

Beispiel 4:

Herstellung von Cesiumfluorozinkat (JF 009415)

Wie in Beispiel 3, jedoch wird bei ca. 90 °C für 2,5 Stunden nachgerührt. Die Aufarbeitung erfolgt wie in Beispiel 1.

Ausbeute: 67,3 % (d.Th.)

Analyse: 58 % Cs 26,1 %Zn

XRD (s. Figur 4/7) kein Referenzspektrum vorhanden.

Beispiel 5:

Herstellung von Cesiumfluorozinkat (JF 009418)

45 g CsOH wird mit wäßriger HF zu CsF·HF in Lösung umgesetzt. Zu dieser Lösung wird unter Röhren 16,3 g Zinkoxid portionsweise zugegeben und bei ca. 80 °C für 2 Stunden nachgerührt. Die Aufarbeitung erfolgt wie in Beispiel 1.

Ausbeute: 73,5 % (d.Th.)

Analyse: 85,5 %Cs 36,2 %Zn

XRD, kein Referenzspektrum vorhanden (s. Figur 5/7).

DTA: Onsets bei 502,4 °C, 556,3 °C und 586,4 °C.

Beispiel 6:

Herstellung von Natriumfluorozinkat (JF 009419)

16 g NaOH wird mit wäßriger HF zu NaF·HF in Lösung umgesetzt. Zu dieser Lösung wird unter Röhren 32,6 g Zinkoxid portionsweise zugegeben. Die Aufarbeitung erfolgt wie in Beispiel 1.

Ausbeute: 95,0 % (d.Th.)

Analyse: XRD, Identifizierung mit Referenzspektrum 20 11 82 (s. Figur 6/7).

DTA: Onset bei 648,4 °C.

Beispiel 7:

Herstellung von Rubidiumfluorozinkat (JF 009420)

20,5 g RbOH wird mit wässriger HF zu RbF-HF in Lösung umgesetzt. Zu dieser Lösung wird unter Rühren 16,3 g Zinkoxid portionsweise zugegeben. Die Aufarbeitung erfolgt wie in Beispiel 1.

Ausbeute: 93,8 % (d.Th.)

Analyse: XRD, Referenzspektrum 20 10 16 (s. Figur 7/7).

DTA: Maxima bei 638,6 °C und 683,9 °C.

Löttests

Allgemeine Lötbedingungen:

Auf einem Aluminium- bzw. AlMg-Coupon [25x25 mm], mit bzw. ohne Lot oder Lotplattierung, wird, um eine homogene Verteilung des Flussmittels auf der Oberfläche zu erhalten, eine definierte Menge Flussmittel mit ein bis zwei Tropfen Isopropanol auf der Couponoberfläche verrieben. Anschließend wird dieser Coupon mit einem Aluminiumwinkel [ca. 45°, Länge 40 mm, Höhe 5 mm] versehen und gewartet, bis das Isopropanol abgedampft ist. Dieser Coupon wird dann in den von einer kontrollierten Atmosphäre [Stickstoff Taupunkt -40 °C] durchfluteten, vorgeheizten Lötöfen [ca. 400 °C bei ZnAl-Loten, ca. 520 °C bei AlSi(Cu)-Loten] plaziert (sogenanntes CAB-Brazing) und auf Löttemperatur [Verlöten des Winkels mit dem Coupon, je nach Lot auf bis zu 600 °C] aufgeheizt [sogen. CAB Brazing Prozesses]. Nocolok® ist Kaliumfluoraluminat.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Löten von Aluminium und Aluminiumlegierungen, wobei das Flussmittel Alkalifluorzinkat oder Gemische von Alkalifluorid und Zinkfluorid enthält und man bei einer Temperatur im Bereich von 390 °C bis 600 °C, vorzugsweise von 420 bis 600 °C, lötet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß im Flussmittel Kalium- und/oder Cesiumfluorzinkat enthalten ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß, sofern Cesiumfluorzinkat im Flussmittel enthalten ist, dies in einer Menge von mehr als 5 Mol-% vorliegt.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Kaliumfluorzinkat und/oder Cesiumfluorzinkat in einer Menge von mehr als 30 Gew.-% im Flussmittel enthalten ist.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß Kaliumfluorzinkat und/oder Cesiumfluorzinkat in einer Menge von 50 oder mehr Gew.-% im Flussmittel enthalten ist.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Flussmittel aus Alkalifluorzinkat oder aus Alkalifluorzinkat und Hilfsmittel besteht.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man bei einer Temperatur im Bereich von 420 bis 590 °C lötet.
8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich zum Alkalifluorzinkat Kaliumfluoraluminat oder Cesiumfluoraluminat in einer Menge von bis zu 95 Gew.-% enthalten ist.

9. Verfahren nach Anspruch 1 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Flußmittel Hilfsmittel wie Binder, Lotmetall, Lotmetall-Vorstufen oder Stabilisator für Suspensionen enthält.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Flußmittel Metallfluorsilikat, vorzugsweise Alkalifluorsilikat, enthält.

11. Abwandlung des Verfahrens nach Anspruch 1 zum lotfreien Löten von Aluminium und Aluminiumlegierungen, wobei das Flußmittel Metallfluorsilikat, vorzugsweise Alkalifluorsilikat, insbesondere Kaliumfluorsilikat, in einer Menge von mindestens 5 bis 95 Gew.-% als Lotmetall-Vorstufe enthält.

12. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Flußmittel in Form einer wässrigen oder alkoholischen Aufschämmung eingesetzt wird.

13. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man unter kontrollierter Atmosphäre lötet oder in der nichtoxidierenden Flamme.

14. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Mg-haltige Legierungen des Aluminiums lötet.

15. Flußmittel brauchbar zum Löten von Aluminium und Aluminiumlegierungen, enthaltend oder bestehend aus Alkalimetallfluorzinkat, Lotmetall-Vorstufe sowie gegebenenfalls Alkalimetallfluoraluminat.

16. Flußmittel brauchbar zum Löten von Aluminium und Aluminiumlegierungen, enthaltend mehr als 5 Mol-%, vorzugsweise mehr als 30 Gew.-%, aber weniger als 100 Gew.-% Cesiumfluorzinkat.

17. Flußmittel enthaltend oder bestehend aus 5 bis 95 Gew.-% Alkalifluorzinkat und 5 bis 95 Gew.-% Lotmetall, Lotmetall-Vorstufe, wie Silicium, Kupfer, Zink und/oder Germanium, oder Alkalifluorsilikat.

18. Flusmittel nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß es 5 bis 90 Gew.-% Alkalifluorzinkat, 5 bis 90 Gew.-% Lotmetall-Vorstufe und 5 bis 90 Gew.-% Kaliumfluoraluminat enthält oder daraus besteht.

19. Flusmittel enthaltend 5 bis 95 Gew.-% Alkalifluorzinkat und 95 bis 5 Gew.-% Alkalifluorsilikat, oder daraus bestehend.

20. Flusmittel nach einem der Ansprüche 15 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß Alkali für Kalium, Cesium oder Rubidium steht.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/DE 99/00851

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 B23K35/363 //B23K103/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 B23K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 659 519 A (NIPPON DENSO CO) 28 June 1995 (1995-06-28) cited in the application claims; examples	1
X	EP 0 399 050 A (FURUKAWA ALUMINIUM) 28 November 1990 (1990-11-28) example 12	1, 2, 15, 20
X	EP 0 131 444 A (HITACHI LTD) 16 January 1985 (1985-01-16) cited in the application page 5 - page 6	1, 15
X	US 4 906 307 A (FUJIYOSHI TATUYA) 6 March 1990 (1990-03-06) claims; examples	1, 9, 10
		-/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the International filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"a" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

30 July 1999

Date of mailing of the International search report

06/08/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentstaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Mollet, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 99/00851

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 1 438 955 A (ALCAN RES & DEV) 9 June 1976 (1976-06-09) cited in the application	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 015, no. 283 (M-1137), 18 July 1991 (1991-07-18) & JP 03 099795 A (FURUKAWA ALUM CO LTD), 24 April 1991 (1991-04-24) cited in the application abstract	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 011, no. 175 (M-596), 5 June 1987 (1987-06-05) & JP 62 006774 A (TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC), 13 January 1987 (1987-01-13) abstract	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 011, no. 160 (M-592), 23 May 1987 (1987-05-23) & JP 61 293699 A (TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC), 24 December 1986 (1986-12-24) abstract	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int'l Application No

PCT/DE 99/00851

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 0659519	A 28-06-1995	JP 7227695	A	29-08-1995
		AU 682419	B	02-10-1997
		AU 8166194	A	29-06-1995
EP 0399050	A 28-11-1990	JP 2258162	A	18-10-1990
		JP 2258163	A	18-10-1990
		JP 2258164	A	18-10-1990
		JP 2147164	A	06-06-1990
		JP 2169198	A	29-06-1990
		JP 2685859	B	03-12-1997
		AU 625442	B	09-07-1992
		AU 4637289	A	26-06-1990
		CA 2006428	A	23-06-1990
		CA 2006659	A	23-06-1990
		WO 9006204	A	14-06-1990
EP 0131444	A 16-01-1985	JP 1483279	C	27-02-1989
		JP 60015064	A	25-01-1985
		JP 63028705	B	09-06-1988
		CA 1220194	A	07-04-1987
		DE 3469414	A	31-03-1988
		US 4645119	A	24-02-1987
US 4906307	A 06-03-1990	JP 1202396	A	15-08-1989
		JP 2607585	B	07-05-1997
		JP 1104497	A	21-04-1989
		JP 1143796	A	06-06-1989
		JP 4075119	B	27-11-1992
		CA 1320416	A	20-07-1993
GB 1438955	A 09-06-1976	ZA 7305010	A	29-01-1975
		AU 5864973	A	30-01-1975
		CA 1046208	A	16-01-1979
		CH 582040	A	30-11-1976
		IT 991492	B	30-07-1975
		JP 1290530	C	29-11-1985
		JP 50039660	A	11-04-1975
		JP 58027037	B	07-06-1983
		SU 1094580	A	23-05-1984
		US 3951328	A	20-04-1975
JP 03099795	A 24-04-1991	NONE		
JP 62006774	A 13-01-1987	NONE		
JP 61293699	A 24-12-1986	NONE		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/DE 99/00851

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 B23K35/363 //B23K103/10

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 B23K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 659 519 A (NIPPON DENSO CO) 28. Juni 1995 (1995-06-28) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiele	1
X	EP 0 399 050 A (FURUKAWA ALUMINIUM) 28. November 1990 (1990-11-28) Beispiel 12	1, 2, 15, 20
X	EP 0 131 444 A (HITACHI LTD) 16. Januar 1985 (1985-01-16) in der Anmeldung erwähnt Seite 5 - Seite 6	1, 15
X	US 4 906 307 A (FUJIYOSHI TATUYA) 6. März 1990 (1990-03-06) Ansprüche; Beispiele	1, 9, 10
		-/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist
- "Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

30. Juli 1999

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

06/08/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patenttaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 3- 3040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Mollet, G

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Ir. nationales Aktenzeichen

PCT/DE 99/00851

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	GB 1 438 955 A (ALCAN RES & DEV) 9. Juni 1976 (1976-06-09) in der Anmeldung erwähnt —	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 015, no. 283 (M-1137), 18. Juli 1991 (1991-07-18) & JP 03 099795 A (FURUKAWA ALUM CO LTD), 24. April 1991 (1991-04-24) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung —	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 011, no. 175 (M-596), 5. Juni 1987 (1987-06-05) & JP 62 006774 A (TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC), 13. Januar 1987 (1987-01-13) Zusammenfassung —	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 011, no. 160 (M-592), 23. Mai 1987 (1987-05-23) & JP 61 293699 A (TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC), 24. Dezember 1986 (1986-12-24) Zusammenfassung —	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 99/00851

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0659519 A	28-06-1995	JP	7227695 A	29-08-1995
		AU	682419 B	02-10-1997
		AU	8166194 A	29-06-1995
EP 0399050 A	28-11-1990	JP	2258162 A	18-10-1990
		JP	2258163 A	18-10-1990
		JP	2258164 A	18-10-1990
		JP	2147164 A	06-06-1990
		JP	2169198 A	29-06-1990
		JP	2685859 B	03-12-1997
		AU	625442 B	09-07-1992
		AU	4637289 A	26-06-1990
		CA	2006428 A	23-06-1990
		CA	2006659 A	23-06-1990
		WO	9006204 A	14-06-1990
EP 0131444 A	16-01-1985	JP	1483279 C	27-02-1989
		JP	60015064 A	25-01-1985
		JP	63028705 B	09-06-1988
		CA	1220194 A	07-04-1987
		DE	3469414 A	31-03-1988
		US	4645119 A	24-02-1987
US 4906307 A	06-03-1990	JP	1202396 A	15-08-1989
		JP	2607585 B	07-05-1997
		JP	1104497 A	21-04-1989
		JP	1143796 A	06-06-1989
		JP	4075119 B	27-11-1992
		CA	1320416 A	20-07-1993
GB 1438955 A	09-06-1976	ZA	7305010 A	29-01-1975
		AU	5864973 A	30-01-1975
		CA	1046208 A	16-01-1979
		CH	582040 A	30-11-1976
		IT	991492 B	30-07-1975
		JP	1290530 C	29-11-1985
		JP	50039660 A	11-04-1975
		JP	58027037 B	07-06-1983
		SU	1094580 A	23-05-1984
		US	3951328 A	20-04-1975
JP 03099795 A	24-04-1991	KEINE		
JP 62006774 A	13-01-1987	KEINE		
JP 61293699 A	24-12-1986	KEINE		